

碳螺旋纤维/ MnO_2 复合材料的电化学性能

朱亚波* 唐国霞 王 涛 冯培忠 陶雪钰
(中国矿业大学材料科学与工程学院, 徐州 221116)

摘要: 利用电泳沉积法 (EPD) 制备碳螺旋纤维基 MnO_2 @CMC 复合材料, 采用电子扫描电镜、拉曼光谱 (Raman)、X 射线光电子能谱 (XPS) 对其形貌和结构进行表征并测试其电容性能, 结果显示: 当电位差扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 充放电容量较高, 可达 $115 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的扫描电流下, 循环 200 圈后电容量为 $96.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 为起始电容量的 89.5%, 表现出良好的电容保持率和循环稳定性。

关键词: 碳螺旋纤维; MnO_2 ; 电泳沉积法; 电容

中图分类号: TQ342

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)08-1353-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.145

Electrochemical Property of Carbon Micro-coils/ MnO_2 Composites

ZHU Ya-Bo* TANG Guo-Xia WANG Tao FENG Pei-Zhong TAO Xue-Yu

(School of Material Sciences and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract: In this study, Carbon microcoils (CMCs) have been coated by MnO_2 using an electrophoresis deposition (EPD) method. The morphology and structure of the composites are characterized by SEM, Raman and XPS, respectively, and their electrochemical properties are also investigated. The experimental results show a specific capacitance of $115 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ at a scan rate of $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Moreover, it retains $96.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (89.5%) at current density of $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ after 200 cycles, which illustrates its good cycling stability.

Keywords: carbon micro-coils; MnO_2 ; electrophoresis deposition; capacitance

0 引 言

近期很多研究探讨 RuO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 和 V_2O_5 等金属氧化物的电容特性^[1-2], 尤其是 MnO_2 , 其电容的理论容量值达 $1370 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 十分受关注。研究发现单纯的 MnO_2 电极材料存在两点严重缺陷, 即导电性差和结构易被破坏, 这导致充放电容量衰退快, 保持率低, 且远低于其理论容量值。若实施碳材料与上述金属氧化物的复合, 利用碳材料较好的导电性, 减少传导阻抗; 同时利用纳米碳材料的大比表, 增加离子的嵌入与脱出通道及效率, 这样的二元复合体系, 可能会有更好的充放电性能和循环

稳定性能。最近, Ghosh 等^[3]将 V_2O_5 薄膜沉积在 CNF 薄片上作为电极材料, 测得其赝电容值高达 $1307 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$; Wang 等^[2]合成 C/MnO_2 纳米复合材料, 测得在 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 电容值达 $539 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

电泳沉积法^[3-4](EPD)是一种低成本且不需要其它粘合剂的常用表面包覆方法, 包覆物的厚度和形貌可控性好, 在室温下即可实施多种固体的均匀包覆。电泳沉积法本质上是利用电化学反应, 将溶液中的微小粒子在电位差引导下聚集在电极附近, 再通过与电极材料进行化学作用, 使其均匀得附着在导电电极上。EPD 法已被广泛用于制备均匀性电极超级电容器, Zhimirsky 等^[5-7]报道了利用 EPD 法将

收稿日期: 2016-01-14。收修改稿日期: 2016-05-09。

中国矿业大学学科前沿方向重点研究专项基金(No.JN158361)和国家自然科学基金(No.51574241)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhuyabo@163.com, Tel: 13952267189

MnO₂ 复合在多壁碳纳米管(MWCNTs)上,显示出比纯纳米 MnO₂ 更好的电容性能。Xiao 等^[8]也通过 EPD 法制备了 MWCNT/MnO₂ 复合材料,测试其电容可高达 443 F·g⁻¹。

目前还鲜有报道制备碳螺旋纤维(CMCs)/MnO₂ 复合体及其电化学性能研究。Wang 等^[7]测得碳螺旋纤维的极化电极比电容为 40 F·g⁻¹,这虽比同尺度的直纤维要大许多(约为其 3~4 倍),但是相比一般电极材料,其容量仍偏低。本文用 EPD 法制备碳螺旋纤维和二氧化锰的复合材料,研究这种复合体系的电容性能。采用电子扫描电镜、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱(XPS)对其形貌和结构进行表征,同时对其电化学性能及机理进行深入讨论。

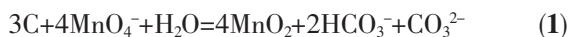
1 实验部分

1.1 碳螺旋纤维制备

碳螺旋纤维制备采用化学气相沉积法^[9-10],以乙炔为碳源,噻吩为助催化剂,氮气和氢气为保护气体,在 750 °C 下合成。将生长在石墨片上的碳螺旋纤维取下,用 65% 的浓 HNO₃ 浸泡,并用磁力搅拌器对其进行缓慢搅拌 12 h,反复用去离子水洗涤,直至中性,然后干燥。如此可以清除碳纤维中残存的 S、Fe 和 Ni 等杂质,改善碳螺旋纤维的表面活性和微孔结构状态。

1.2 MnO₂@CMC 制备

MnO₂@CMC 复合体制备采用电泳沉积法。将上述酸处理后 CMC 片切取成 10 mm×10 mm 的长方形,称重(质量为 0.08 g)之后,用作电极的阳极(与铂电极夹相连,并保持铂电极不接触电解液);取 KMnO₄ 0.16 g(和 CMC 质量比为 2:1)溶于 100 mL 的去离子水中,用作电解液;再以单铂电极为阴极。设置电泳沉积参数为电流密度小于 0.01 A·cm⁻²,溶液温度小于 65 °C。接通直流电源,实验中,密切关注液体颜色变化,当溶液颜色由紫红色变为棕灰色时,即刻停止实验。接着对制备产物进行多次洗涤,过滤,去除杂质,在 80 °C 下干燥 12 h,最后称重(产物质量为 0.12 g)。电泳沉积过程中,MnO₂ 在 CMC 表面通过以下化学反应生成并沉积^[11]:



1.3 样品表征

用电子扫描电镜(SEM, JSM-6700),透射扫描电镜(TEM, JEM-1011, Japan)对纯 CMCs 和 MnO₂@CMC 样品进行形貌表征;用 Raman 光谱对样品成分进行

表征;用 XPS 对样品键态进行表征。

1.4 MnO₂@CMC 电极制备

将 MnO₂@CMC 活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比 8:1:1 置于研钵中,添加少量溶剂使其呈糊状,随后进行充分研磨和球磨共 2~3 h,目的是实现各组分在体系内均匀分布。打磨一组不锈钢片,并清洗、烘干、称重;然后把球磨好的电极材料均匀涂在不锈钢片上,将其放置 60 °C 烘箱干燥 12 h;利用压片机对钢片及其负载物进行压实处理,压片机工作压强选择为 10 MPa,压片时间为 30 s,最后放开压杆,取出电极片。

1.5 电化学测试

电化学性能测试在 CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司制造,中国)上进行。使用三电极法,分别以 MnO₂@CMC 电极、Pt 电极和饱和甘汞电极(SCE)作为工作电极、对电极和参比电极。循环伏安(CV)曲线测试,选择扫描速率范围为 5~100 mV·s⁻¹;恒电流充电/放电(GCD)测试,选择电流密度范围为 0.2~3.2 A·g⁻¹。所有测量电位差视窗为 0~1 V,电解液为 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液。根据 CV 曲线,可由公式(2)计算出样品的赝电容值:

$$C = \frac{1}{mv\Delta V} \int i(V)dV \quad (2)$$

式中 m 是活性材料的质量, v 是电位差扫描速率, ΔV 是扫描电位差的视窗范围, $i(V)$ 是电流随电位差变化函数。

2 结果与讨论

2.1 碳螺旋纤维及其复合材料形貌分析

图 1(a)为纯碳螺旋纤维形貌图,呈现 3D 螺旋结构,螺旋直径在 6~8 μm 之间,纤维自身直径为 1~1.5 μm,样品显示 CMC 纯度高,形貌好,且存在扁平 and 圆形两种形貌。图 1(b)为经过电泳沉积得到的 MnO₂@CMC 复合材料的 SEM 图,(c)图为(b)图的局部放大图,尤其(c)图能反映:CMC 表面沉积物(MnO₂)呈绒状,较均匀地包覆在纤维表面上,CMC 保持完整螺旋形貌,结构未被破坏。

2.2 MnO₂@CMC 成分分析

复合体的拉曼光谱测试如图 2 所示,呈现强且尖锐的 G 模(1 580 cm⁻¹)和相对较弱的 D 模(1 350 cm⁻¹),它们均来自于 CMC 的碳结构,除此以外,另外 2 个位于 575 和 645 cm⁻¹ 附近的峰,则均对应 [MnO₆] 八面体的 Mn-O 键的晶格震动,这证明复合

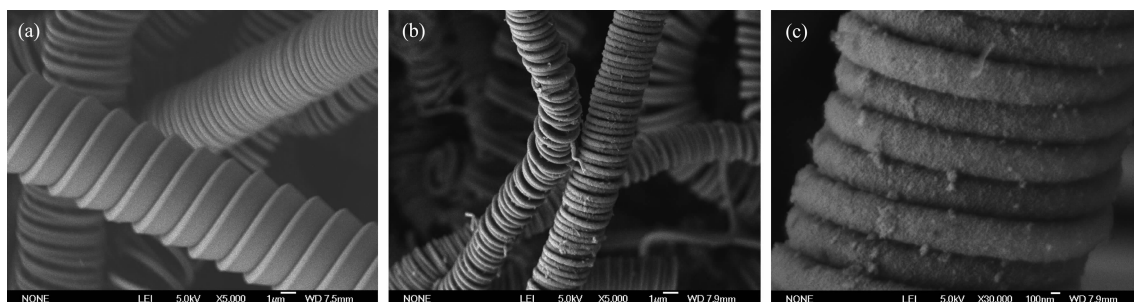


图 1 (a) 纯碳螺旋纤维的 SEM 图; (b) MnO₂@CMC 复合材料的 SEM 图; (c) 为(b)图局部的放大图

Fig.1 SEM images of (a) the pure CMC and (b) and (c) MnO₂@CMC composites

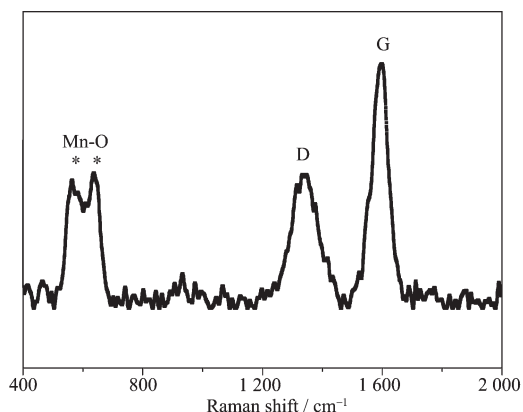


图 2 MnO₂@CMC 复合体拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of the as-prepared MnO₂@CMC composites

体内确实存在碳螺旋纤维和氧化锰。

为进一步分析复合体内元素分布及价态,测量了复合体的 X 射线光电子能谱(XPS)(图 3)。图 3(a)是表面 XPS 谱,Mn3s,Mn2p 和 O1s 峰的存在说明存在 Mn 系氧化物。图 3(b)是 Mn3s 轨道的特征双峰,分别位于 84.93 和 89.93 eV 附近,双峰间距相差刚好为 5.00 eV。根据多重能态相互分离的原理,

对于 Mn 元素的价态($n, 2 \leq n \leq 4$)各轨道能量大致遵循以下线性关系^[12]:

$$\Delta E \approx 7.88 - 0.85n \quad (3)$$

显然,当 $n=4$ 时,由(3)式得: $\Delta E \approx 7.88 - 0.85n \approx 5$,与测得的 Mn3s 双峰能差 5.00 eV 相同,由此确定 Mn 原子的价态为+4 价。从图 3(c) O1s 的 XPS 谱中可以看到,在 529.3 和 531.3 eV 附近出现 2 个峰,相对应的 2 个不同的氧化键分别为 Mn-O-Mn、Mn-O-H 键^[13],体现出 Mn 与 O 的结合。综合 XPS 数据,显示复合体内 Mn 与 O 已形成化合物,Mn 的价态为+4,由此确认 MnO₂ 的存在,这与 Raman 光谱相互佐证。

2.3 MnO₂@CMC 电极的电化学性能分析

图 4(a)是 MnO₂@CMC 电极的循环伏安(CV)曲线。该图显示当电位差扫描速率小于 20 mV·s⁻¹ 的速率时,CV 曲线大致呈四边形结构,表现出较好的双电层电容性能。

图 4(b)是样品的赝电容量随扫描速率的变化曲线,该图显示没有明显的氧化还原峰;当电位差扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 时,复合体的赝电容值可达 115 F·g⁻¹;但随着扫描速率的增大,电容值会减小,当扫描速

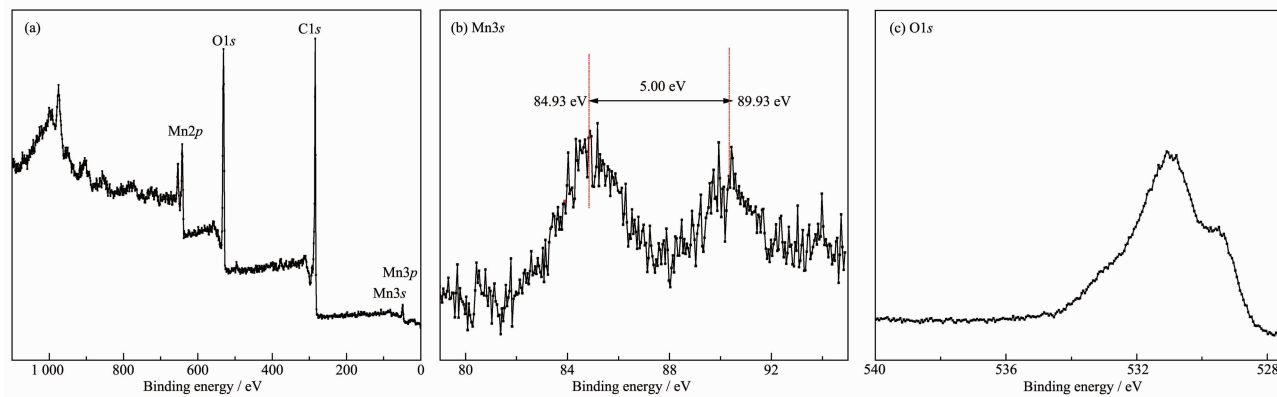


图 3 (a) MnO₂/CMC 二元复合材料的 XPS 谱; (b) Mn3s 和(c) O1s 轨道的窄谱 XPS 谱图

Fig.3 (a) Surface scanning XPS spectra of MnO₂/CMC composites; (b) Mn3s and (c) O1s core level XPS spectra of MnO₂/CMC film

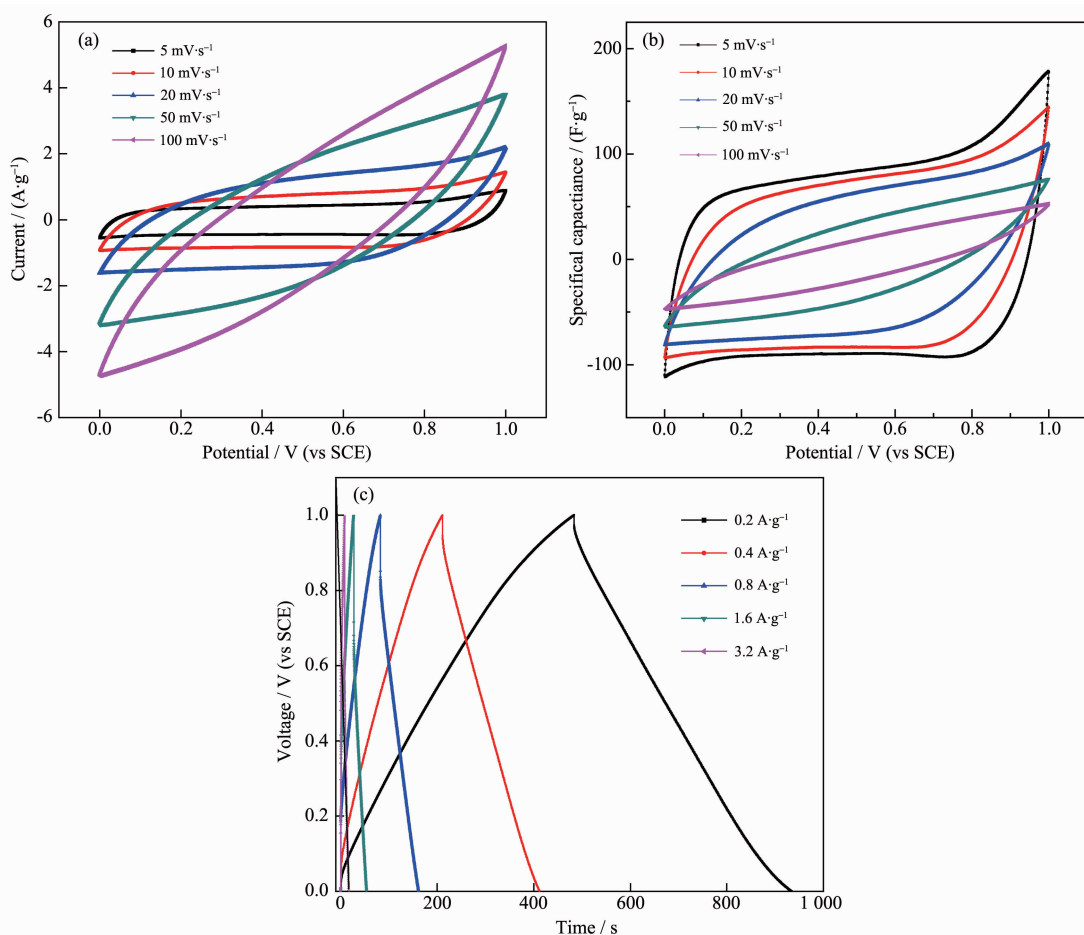
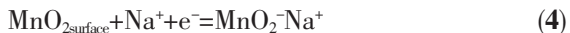


图 4 (a) $\text{MnO}_2\text{@CMC}$ 电极在不同电位差扫描速率($5\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)下的充放电曲线以及(b) 对应的放电比电容变化曲线; (c) 在不同电流扫描速率下的充放电曲线($0.2\sim 3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)

Fig.4 (a) CV Curves of $\text{MnO}_2\text{@CMC}$ electrodes at various scan rates ($5\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) and (b) Their specific capacitance-voltammetry curves; (c) Galvanostatic charging/discharging (GCD) curves of $\text{MnO}_2\text{@CMC}$ electrodes at various current scan rates ($0.2\sim 3.2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$)

率增至 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,对应的赝电容为 $48.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

利用电解液中的 Na^+ 和 MnO_2 之间的两种反应^[14]来解释赝电容值随着扫描速率的增大而减小的现象:



这里 $\text{MnO}_{2\text{surface}}$ 指的是表面 MnO_2 分子, $\text{MnO}_{2\text{bulk}}$ 指的是内部 MnO_2 分子。式(4)对应复合体表面 MnO_2 与 Na^+ 的吸附反应;式(5)对应吸附 Na^+ 和复合体内部(包括孔道内) MnO_2 之间的电子插入反应,这是复合体电容的重要部分。

用 CMC 作为载体,能增加表面 $\text{MnO}_{2\text{surface}}$ 分子的数量,这也有效地增大了 $\text{MnO}_{2\text{surface}}$ 与 Na^+ 之间的吸附相互作用机会,为(5)式的电子插入反应的实现提供物质基础。但是,若电位差扫描速率偏高,则不

利于实现 Na^+ 在表面 MnO_2 上的吸附,导致 Na^+ 吸附量减少,相应 Na^+ 与内层 MnO_2 之间插入反应也减少,如此复合体的赝电容量也就无法提高。虽然 Na^+ 与 CMC 自身之间相互作用对电容也有贡献,但这部分的比电容值毕竟较低,因此在高扫描速率下,复合体的比电容总体偏低。但在低扫描速率下, Na^+ 与表面 MnO_2 之间吸附机会增大,吸附离子数量明显上升,这也使得吸附 Na^+ 与内层 MnO_2 插入反应得到增强,于是在低扫描速率下,复合体赝电容快速上升。当然,扫描速率过低也会造成离子插入动能不足。由此可判断,电化学实验参数越有利于 Na^+ 离子的吸附以及与内层 MnO_2 实现有效插入电子交换,复合体电容性能就会越好。还需指出的是,CMC 作为大比表面积的导电材料,不仅为体系提供更多的附着点,还改善了体系的导电性能,这也是

MnO₂@CMC 复合材料电容性能得以提高的因素之一。

依次在 0.2、0.4、0.8、1.6 和 3.2 A·g⁻¹ 等不同电流密度下,对复合电极进行充放电测试(图 4(c)),结果显示:随着电流密度的增大,充放电时间会降低,相应的充放电容量也急剧减小。可见,MnO₂@CMC 复合体在较大功率输出输入条件下的电容性能会变差。循环充放电试验结果如图 5 所示,该图是 MnO₂@CMC 电极在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下的充放电 200 圈后的电容变化情况。结果表明:初始电容量可达 108 F·g⁻¹,但首次充放电后材料的损耗较高,随着循环次数的增加,其电容量逐渐趋于稳定,200 圈时电容量降到 96.7 F·g⁻¹,为初始电容量的 89.5%,显示良好的电容保持率与循环稳定性。

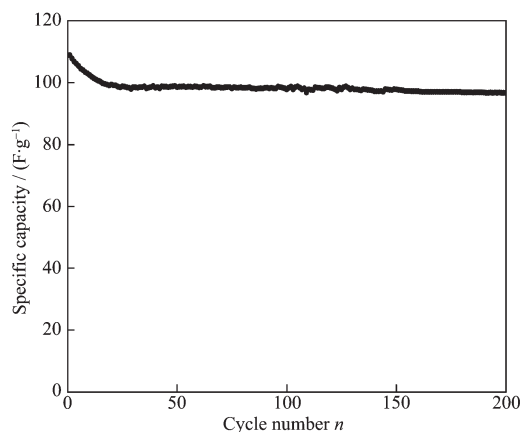


图 5 MnO₂@CMC 电极在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下的充放电循环稳定性测试

Fig.5 Cycling stability of the MnO₂@CMC composite at a GCD current density of 0.2 A·g⁻¹

3 结 论

利用电泳沉积法制备 MnO₂@CMC 复合材料,通过 Raman 和 XPS 进行表征,显示电泳法能够实现 MnO₂ 在 CMCs 表面的沉积,同时还有助于保持 CMCs 螺旋结构完整性。电容性能测试表明,当电位

差扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 时,MnO₂@CMC 复合材料出现较好的充放电性能,充放电容量,达到 115 F·g⁻¹。低扫描速率有利于对 Na⁺ 的吸附反应,这增大了被吸附离子与内层 MnO₂ 的插入反应机会,由此带来充放电容量的提升。循环稳定性测试显示在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下,复合体循环 200 圈的电容保持率为 89.5%,体现良好的电容保持率和循环稳定性。

参考文献:

- [1] Ghosh A, Ra E J, Jin M H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, **21**(13):2541-2547
- [2] Wang J G, Yang Y, Huang Z H, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**(25):9240-9247
- [3] Corni I, Ryan M P, Boccaccini A R J. *Eur. Ceram. Soc.*, **2008**,**28**(7):1353-1367
- [4] Thomas B J C, Boccaccini A R, Shaffer M S P. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**,**88**(4):980-982
- [5] Li J, Zhitomirsky I. *J. Mater. Process. Technol.*, **2009**,**209**(7): 3452-3459
- [6] Wang Y H, Zhitomirsky I. *Langmuir*, **2009**,**25**(17):9684-9689
- [7] Wang Y, Zhitomirsky I. *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**,**369**(1):211-217
- [8] Xiao W, Xia H, Fuh J Y H, et al. *Phys. Scr.*, **2010**,**Vol.2010** (T139):014008
- [9] Wang T, Zhu Y B, Fan H L, et al. *J. Appl. Phys.*, **2014**,**115** (7):1-5
- [10] Wang T, Zhu Y B, Xing Z, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **151**:134-139
- [11] Jin X B, Zhou W G, Zhang S W, et al. *Small*, **2007**,**3**(9): 1513-1517
- [12] Gao T, Norby P, Krumeich F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(2):922-928
- [13] Suna W, Hsub A, Chena R. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(2): 627-635
- [14] Toupin M, Brousse T, Blanger D. *Mater. Chem.*, **2004**,**16** (16):3184-3190